

# PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET  
Patentavdelningen

PCT / SE 2004 / 001497

REC'D 03 NOV 2004

WIPO

PCT

**Intyg  
Certificate**

*Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.*

*This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.*



(71) Sökande                      Hans David Ulmert, Lund SE  
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer    0400450-3  
Patent application number

(86) Ingivningsdatum                      2004-02-26  
Date of filing

Stockholm, 2004-10-21

För Patent- och registreringsverket  
For the Patent- and Registration Office

  
Görel Gustafsson

Avgift  
Fee

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**HANS DAVID ULLMERT**

**METOD FÖR BEHANDLING AV SLAM**

5           **Uppfinningens område**

Uppfinningen hänför sig till behandling av slam från vattenverk. Mer specifikt hänför sig uppfinningen till en metod samt en anläggning för behandling av slam, vilket innehåller utfälld aluminium- och/eller järnhydroxid, varvid  
10   slammet först tillsätts syra och därefter utsätts för åtminstone en membranfiltreringsprocess.

**Tidigare teknik**

När renvatten skall framställas från ytvatten måste i de flesta fall suspenderade ämnen och organiskt material  
15   avskiljas. Sådant organiskt material är vanligen brunfärgade substanser, s.k. humusämnen. Dessa ämnen bildas vid ofullständig nedbrytning av döda växter och förekommer naturligt i varierande mängd i sjöar och vattendrag.

En avskiljning av suspenderade ämnen minskar vattnets  
20   turbiditet och en avskiljning av humus reducerar vattnets missfärgning.

För att kunna åstadkomma denna avskiljning är det vanligt att man tillsätter oorganiska fällningskemikalier, såsom trevärda metallsalter av järn och aluminium. Metall-  
25   jonerna bildar härvid, under långsam omrörning, hydroxidflockar, som innesluter och adsorberar det suspenderade materialet och de i vattnet lösta organiska ämnena.

Efter avslutad flockning avskiljes de bildade flockarna på olika sätt, såsom genom flotation/sandfiltrering, sedimentation/sandfiltrering eller enbart sandfiltrering.  
30   De avskilda flockarna pumpas som tunnslam ut från anläggningen, direkt tillbaka till recipienten eller till en slamlagun. Alternativt avvattnas slammet, t.ex. i en centrifug, för att därefter deponeras. I varmare länder kan  
35   slammet läggas på torkbäddar, för att därefter deponeras.

En annan alternativ metod att ta hand om tunnslammet är att tillföra en syra, företrädesvis svavelsyra. Vid tillförsel av en tillräcklig mängd syra går den under flockuleringsprocessen tidigare bildade metallhydroxiden i lösning, så att fria metalljoner bildas, huvudsakligen  $\text{Fe}^{3+}$  och  $\text{Al}^{3+}$ . Då metallhydroxiden har lösts upp erhålles således en slamblandning med lågt pH, vilken innehåller suspenderade ämnen, organiska ämnen och oorganiska joner. Denna slamblandning kan sedan filtreras i en membranfilteringsprocess, så att ett koncentrat samt ett permeat erhålls. Som ett resultat härav innefattar permeatet huvudsakligen de oorganiska fällningskemikalierna i lösning.

I detta sammanhang avser termen "membranfiltreringsprocess" en separationsprocess där den drivande kraften utgörs av en skillnad i kemisk potential över membranet. Den drivande kraften - den kemiska potentialskillnaden - kan uppnås på olika sätt i olika membranprocesser; den kan vara ett pålagt tryck, en koncentrations- eller temperaturskillnad, eller en elektrisk potentialskillnad. Separationsmekanismen baseras på en lösningsteori, i vilken de lösta ämnas löslighet och diffusivitet i membranet är avgörande.

Olika typer av membran används i de olika membranprocesserna. I många processer används membran med stora porer (t.ex. mikrofiltrering), medan membranen i andra processer har små porer (t.ex. omvänd osmos). Vissa processer grundar sig på att membranen är elektriskt laddade (t.ex. nanofiltrering), medan membranens eventuella laddning inte påverkar den huvudsakliga separationsmekanismen i andra processer (t.ex. mikrofiltrering). Slamblandningen leds således till en första membranfiltreringsanordning, vilken kan vara en ultrafiltreringsanordning eller en mikrofiltreringsanordning.

Vid ultrafiltrering (UF) avgör framförallt storleken på partiklarna vad som skall avskiljas och vad som ska passera igenom membranet. Silmekanismen dominerar alltså, men

diffusion och interaktioner mellan membran och de lösta ämnen är också av betydelse. Avskiljning med mikrofiltrering (MF) är fullständigt baserad på en silmekanism, och storleken på porerna är den helt avgörande faktorn för vad som kommer att passera igenom membranet.

Slamblandningen pumpas således genom en MF-anordning eller en UF-anordning. MF-anordningen avskiljer i huvudsak suspenderade ämnen och kolloider, men inte lösta organiska ämnen, medan UF-anordningen även avskiljer större organiska molekyler.

Filtreringen, med hjälp av en MF/UF-membranfiltreringsanordning, resulterar således i ett koncentrat, bestående av huvudsakligen suspenderade ämnen och organiska föreningar som inte kan passera filtret, och ett permeat, bestående av huvudsakligen vatten med oorganiska joner, såsom  $\text{Al}^{3+}$  och  $\text{Fe}^{3+}$ , som passerar igenom nämnda filter. På detta sätt kan upp till 90% av den i flockningsprocessen använda mängden aluminium- och järnjoner återfinnas i permeatet. Permeatet kan därmed användas som fällningsmedel i både avlopps- och vattenverk. Permeatet kommer dock även att innehålla lösta organiska ämnen med mindre molekylvikt samt sådana tungmetaller, som liksom aluminium- och järnjoner gått i lösning vid syrabehandlingen, vilket är en nackdel. Både tungmetaller och organiska ämnen kommer på detta vis att ackumuleras i systemet och ständigt öka i koncentration, vilket kan leda till en försämrad kvalitet på det behandlade vattnet. Eftersom renvatten räknas som livsmedel kan även hälsovårdande myndigheter och allmänhet ha invändningar mot att en inte helt "ren" produkt används som fällningsmedel i vattenverk. Samma problem föreligger dock inte om det erhållna permeatet används som fällningsmedel vid behandling av avloppsvatten, som inte används såsom dricksvatten.

För att öka halten av aluminium- och järnjoner i nämnda permeat kan en koncentrerings utföras i en nanofiltreringsanordning (NF) eller i en omvänd osmos-anordning

(RO). Vid NF avskiljs föreningar enligt två separationsprocesser. Oladdade föreningar avskiljs med avseende på storlek, medan eventuell retention av joner beror på den elektriska interaktionen mellan jon och membran. Om permeatet  
5 filtreras med en NF-anordning kommer således trevärda joner, d.v.s.  $\text{Fe}^{3+}$  och  $\text{Al}^{3+}$ , att kvarhållas i koncentratet, medan joner med lägre laddning till viss del passerar genom membranet och återfinns därmed i permeatet. Om den ytterligare koncentrationen utförs med hjälp av en RO-anordning  
10 kvarhålls även joner med lägre laddning i koncentratet, medan permeatet är i det närmaste fritt från joner. Det erhållna koncentratet, både från en NF- eller en RO-anordning, kan återanvändas som fällningsmedel, dock med samma förbehåll som vad ovan anförts för UF/MF permeat.

15 För att de med membranprocesser återvunna järn- och/eller aluminiumjonerna skall kunna återanvändas som fällningsmedel i vattenverk, krävs ytterligare en rening med avseende på organiska ämnen och tungmetaller.

#### **Sammanfattning av uppfinningen**

20 En ändamål med av uppfinningen är att tillhandahålla en metod som renframställer en produkt, innehållande järn- och/eller aluminiumjoner, vilken utvunnits från vattenverk med hjälp av membranprocesser, så att den renade produkten kan användas som flockningsmedel i vattenverk och/eller av-  
25 loppsverk.

Ett annat ändamål med uppfinningen är att tillhandahålla en metod som reducerar behovet av fällningsmedel i vattenverk.

30 Ytterligare ett ändamål med uppfinningen är att er- hålla en produkt med hög koncentration av aluminium- och/eller järnjoner, vilket nedbringar transportkostnaden.

Ett annat ändamål av uppfinningen är att använda en restprodukt för fosforreduktion i avloppsreningsverk.

För att uppfylla dessa ändamål har en metod och en anläggning erhållit de kännetecknande särdragen enligt krav 1-2.

#### **Kortfattad beskrivning av ritningar**

5 För att förklara uppfinningen mer detaljerat kommer en illustrerande utföringsform därav att beskrivas nedan, med hänvisning till bifogade ritningar, på vilka;

Fig. 1 är ett flödesdiagram av en utföringsform av föreliggande uppfinning med behandling av koncentrat från NF/RO-anläggning, och

10 Fig. 2 är ett flödes diagram av en utföringsform av föreliggande uppfinning med behandling av permeat från MF/UF-anläggning.

#### **Detaljerad beskrivning av föredragna utföringsformer**

15 I en första utföringsform av uppfinningen leds ett NF-koncentrat A från en slambehandlingsanläggning B till en utsaltningsstank C, där kaliumsulfat D tillsätts i överskott. Inblandning och utsaltnings sker under omrörning, med hjälp av en omrörare E. Lösningen i utsaltningsstanken C kan

20 här även tryckförhöjas och pH-justeras. Den utsaltade fällningen F matas ut från botten av utsaltningsstanken C till en oxidationstank G.

Den utsaltade fällningen kan även avskiljas genom att hela lösningsmängden med fällningen matas ut från utsaltningsstanken C genom ett filter, där avskiljning sker.

25 Den avskilda fällningen, eventuellt inkluderande en mindre mängd lösning, som nu är överförd till oxidationsstanken G, kommer att innehålla en försumbar mängd tungmetaller och en mindre mängd organiska föreningar, vilka dels

30 kan ligga inneslutna i kristallvattnet och dels befinna sig i den mindre mängd lösning som kvarstår.

Ett starkt oxidationsmedel tillföres nu fällningen F i oxidationstanken G, och den eventuellt kvarvarande mindre mängden lösning. Oxidationsmedlet kan vara ämnen som inne-

35 håller aktivt syre, såsom ozon och väteperoxid, eller ak-

aktivt klor, såsom klorgas, klorat och natriumhypoklorit. Här föredras oxiderande föreningar innehållande aktivt syre, eftersom klor tillsammans med organiska ämnen kan bilda toxiska och karcinogena, klorerade kolväten. Om aktivt syre används som oxidationsmedel oxideras de organiska ämnena i huvudsak till koldioxid och vatten. Oxidationsprocessen underlättas av förhöjt tryck och/eller temperatur. Oxidationsprocessen underlättas även av samtidig bestrålning med UV-ljus. En effektiv oxidation erhålles om tvåvärt järn används i kombination med väteperoxid (Fentons reagens), varvid mycket reaktiva hydroxyl-radikaler ( $\cdot\text{OH}$ ) bildas.

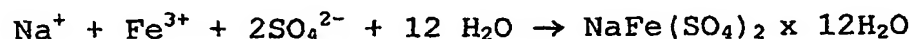
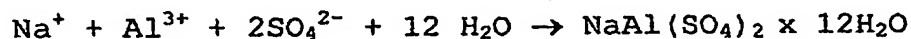
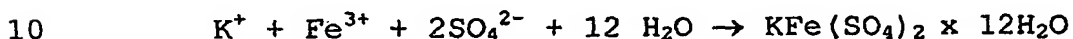
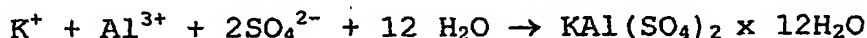
Oxidationen i oxidationstanken G utförs för att bryta ner organiska föreningar i den till oxidationstanken G inmatade fällningen F.

I en andra utföringsform leds ett RO-koncentrat från en slambehandlingsanläggning till utsaltningsstank C. I detta fallet är slambehandlingsanläggning B en RO-anläggning istället för en NF-anläggning.

I en tredje utföringsform leds ett MF- eller UF-permeat från en slambehandlingsanläggning till en utsaltningsstank. I detta fallet är slambehandlingsanläggning B en MF- eller UF-anläggning B\* istället för en NF-anläggning B, och ett permeat A\*, istället för koncentratet A, leds till utsaltningsstanken C, i enlighet med Fig. 2. I övrigt är processen densamma som i den första utföringsformen.

Vid behandling av slam från vattenverk med hjälp av membranprocesser, kommer MF/UF-permeatet eller NF/RO-koncentratet att innehålla järn- och/eller aluminiumjoner med sulfatjoner som motjon, samt även de upplösta tungmetalljoner, som kan förekomma i det i vattenverket behandlade råvattnet och som därmed även kommer att förekomma i slammet från vattenverket. Förutom dessa tungmetaller, som oftast utgörs av tvåvärdade joner, såsom  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  och  $\text{Ni}^{2+}$ , förekommer lösta organiska ämnen.

Om permeatet eller koncentratet tillsätts ett överskott av natrium- och/eller kaliumjoner, företrädesvis i form av natrium- och/eller kaliumsulfat, kommer en utsaltning och utfällning av kalium/natrium-aluminiumsulfat och/eller kalium/natrium-järnsulfat att ske, enligt följande reaktionsformler:



15

(Ovanstående föreningar finns även med 6 kristallvatten)

20 Motsvarande utsaltning av tvåvärda metalljoner sker ej, vilket innebär att dessa finns kvar i lösning. Detta innebär att det utfällda saltet i princip blir fritt från tungmetaller, som vanligen är tvåvärda.

25 Reaktionsutbytet gynnas av en hög koncentration av aluminium- och/eller järnjoner, varför koncentrerings via en NF- eller RO-anläggning är att föredra. Utsaltningen gynnas även av ett förhöjt tryck, vilket ökar utbytet. Om det är nödvändigt kan lösningen även pH-justeras med natrium- eller kaliumhydroxid, dock ej så långt att en utfällning av aluminium- och/eller järnhydroxid sker.

30 Då aluminium använts som fällningsmedel kan även natriumsulfid användas för utsaltning. I detta fall kommer en samtidig utfällning av tungmetallsulfider att ske. Metallsulfiderna har en betydligt högre densitet än den utsaltade aluminiumen, och kommer därför att ansamlas i  
35 botten av reaktionskärlet. Detta medför att metallsulfider-



na därmed kan avskiljas från den ovanpåliggande aluminiumfällningen.

I en utföringsform används Fentons reagens som oxidationsmedel, varvid väteperoxid och järn(2)sulfat, under inblanding med hjälp av en omrörare I, tillföres oxidationstanken G.

Oxidationstanken G kommer efter avslutad oxidation att innehålla en lösning, vilken är koncentrerad med avseende på aluminium och/eller järn, med en försumbar mängd föroreningar. En lösning J kan matas ut från oxidationstanken G och därefter vidare användas som fällningsmedel i ett vattenverk.

En i utsaltningsstanken C, efter utmatning av fällningen F, kvarvarande lösning K kommer att innehålla en viss restmängd aluminium- och/eller järnjoner, vilka ej har utsaltats och avskilts. Denna lösning kan t.ex. fortfarande användas som fällningsmedel i ett avloppsreningsverk, där lösningen med fördel används för samtidig utfällning av fosfor i reningsanläggningens biosteg, så kallad simultanfällning.

Om det tidigare avskiljandet har skett i ett UF-filter kommer endast mindre organiska molekyler att förekomma i lösningen, vilka molekyler lätt bryts ned i biosteget, samtidigt som de kvarvarande aluminium- och/eller järnjonerna kommer att fälla ut fosfor.

I en annan utföringsform kan den efter utsaltningen kvarvarande lösningen K i reaktionstanken C behandlas i en NF-anordning L, dit den matas eventuellt via samma ledning som matade fällningen F till oxidationstanken G. Efter behandling i NF-anordningen L kommer ett erhållet koncentrat M att innehålla aluminium- och/eller järnjoner, medan de envärda jonerna, såsom kalium och natrium, kommer att passera genom membranet och därmed återfinnas i ett permeat N. Eftersom de envärda jonerna inte kommer att påverka det os-

motiska trycket i koncentratet, möjliggörs en ökning av aluminium- och/eller järnjonkoncentrationen i koncentratet.

Det på detta vis erhållna koncentratet M, innehållande aluminium- och/eller järnjoner, kan antingen utsaltas på nytt i utsaltningstank C, eller användas för utfällning i ett avloppsreningsverk, enligt vad som ovan anförts.

I ytterligare en utföringsform kan slambehandlingsanläggningens NF-anordning L med fördel dimensioneras så att den separat kan utnyttjas för behandling av den kvarvarande lösningen i utsaltningstank C, om utsaltning och oxidation utföres i en anläggning i anslutning till slambehandlingsanläggningen B. Denna utföringsform innebär att den totala investeringkostnaden minskar.

I ytterligare en utföringsform tillsättes en sulfidförening före eller efter det att slammet surgjorts, d.v.s. innan det surgjorda slammet genomgår en första membranfiltreringsprocess. Denna metod kan dock endast användas om ett aluminiumsalt har använts som flockningsmedel, eftersom aluminium, till skillnad från järn, ej utfälls som metall-sulfid. Som sulfidkälla kan natriumsulfid eller polysulfider användas. Vid tillförsel av sulfidjoner kommer de att, tillsammans med de i slammet förekommande tungmetalljonerna, bilda mycket svårslösliga metallsulfider. Metallsulfiderna är så stabila att de i mycket liten grad kommer att gå i lösning i den sura miljö som det surgjorda slammet utgör. Metallsulfiderna, som utfällts på detta sätt, kommer att hållas kvar i MF- eller UF-koncentratet, varvid ett nära nog tungmetallfritt permeat erhålls.

MF- eller UF-permeatet eller NF- eller RO-koncentratet, vilket fortfarande innehåller organiska ämnen, kan, oavsett om det behandlas med sulfid eller ej, oxideras på det ovan beskrivna sättet för den utsaltade fällningen.

Därmed erhålls ett MF- eller UF-permeat eller NF- eller RO-koncentrat, som kan återföras direkt till det vattenverk från vilket slammet genererades.

**PATENTKRAV**

1. Metod för behandling av slam från vattenverk,  
vilken innefattar åtminstone en membranfiltreringsprocess,  
varvid ett permeat alternativt ett koncentrat erhålls,

5 k ä n n e t e c k n a d a v

att permeatet och/eller koncentratet därefter genom-  
går oxidation.

2. Anläggning för behandling av slam från vatten-  
10 verk, som behandlats i en slambehandlingsanläggning, varvid  
ett permeat alternativt ett koncentrat erhålls,

k ä n n e t e c k n a d a v

en oxidationstank, till vilken åtminstone ett av per-  
meatet eller koncentratet leds till en oxidationstank.

15

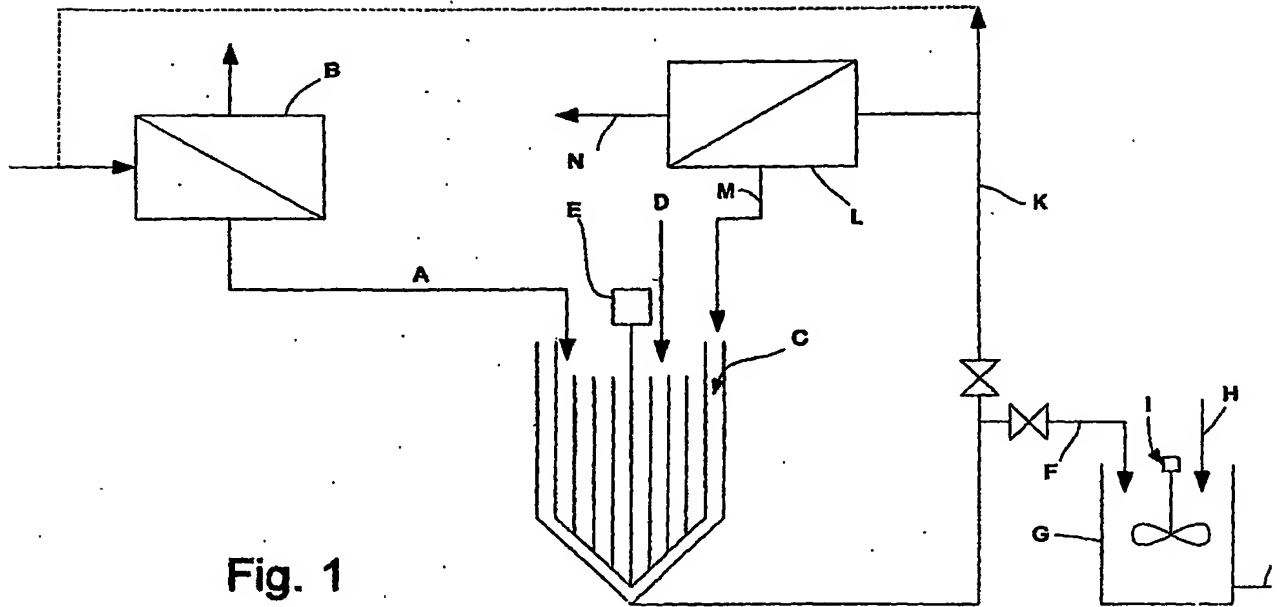
P5248-0036

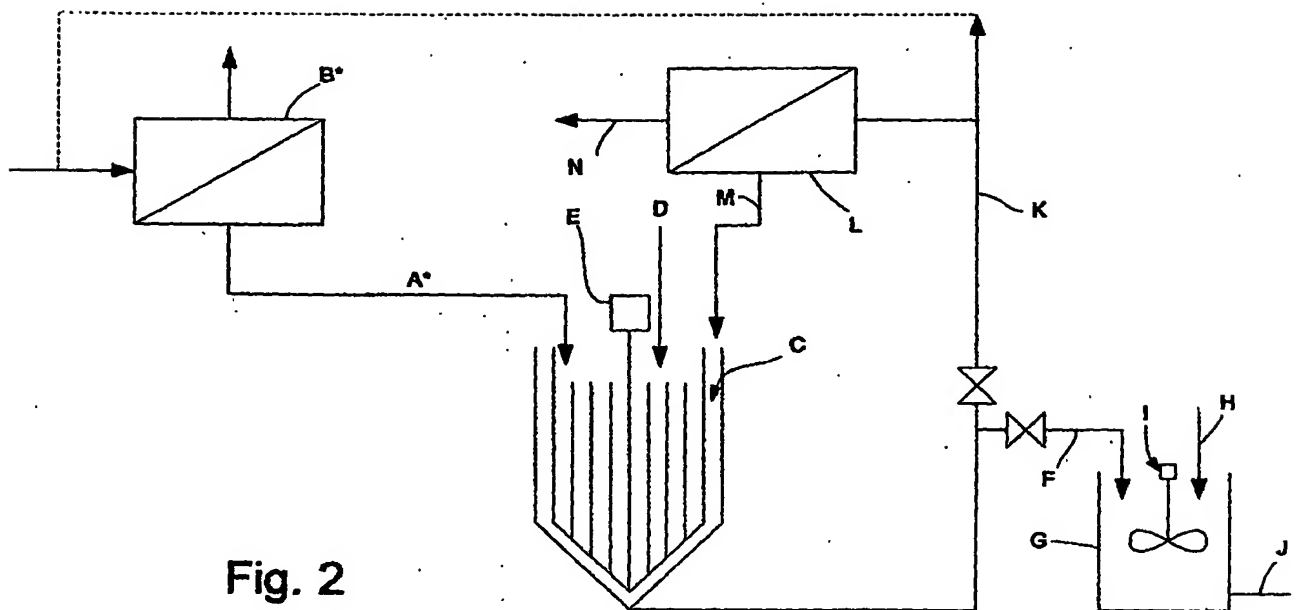
### **SAMMANDRAG**

Metod och anläggning för behandling av slam, varvid  
slammet utsätts för åtminstone en membranfiltreringspro-  
cess, varvid ett MF/UF-permeat alternativt ett NF/RO-kon-  
5 centrat erhålls. Därefter oxideras permeatet och/eller kon-  
centratet.

Offentliggörs med Fig. 1.

040225





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**